

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226741

(P2002-226741A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

C 0 9 C 1/56

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00

C 0 9 C 1/56

3/10

コード(参考)

2 C 0 5 6

E 2 H 0 8 6

B 4 J 0 3 7

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-23698(P2001-23698)

(22)出願日

平成13年1月31日(2001.1.31)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 高山 日出樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 佐藤 真一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

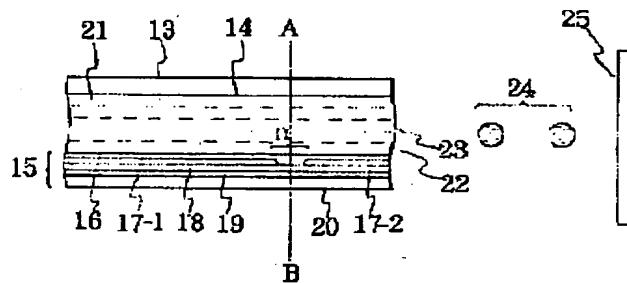
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクセット、それを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

(57)【要約】

【課題】 中間調画像形成の為に淡インクを使用しても耐光性、耐オゾン性に優れた画像形成が可能なインクジェットインクセットを提供する。

【解決手段】 少なくとも1色のインクが2種類以上の色材濃度の異なるインクからなり、色材濃度の低いインクに顔料、特にイオン性基を有する有機高分子化合物によって被覆されてなるマイクロカプセル色材を用い、色材濃度の高いインクに染料を用いることを特徴とする、被記録材に画像をインクジェット記録方法で記録するためのカラーのインクセット。並びにそれを用いた記録方法。さらにこのインクセットを組み込んだ記録ユニット・インクカートリッジ・インクジェット記録装置。



(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被記録材に画像をインクジェット記録方法で記録するためのカラーのインクセットにおいて、少なくとも 1 色のインクが 2 種類以上の色材濃度の異なるインクからなり、色材濃度の低いインクに顔料を用い、該顔料が水溶性の樹脂によって分散していることを特徴とし、色材濃度の高いインクに染料を用いることを特徴とするインクセット。

【請求項 2】 該顔料がイオン性基を有する有機高分子化合物によって被覆されてなるマイクロカプセル色材である請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 3】 該有機高分子化合物がアニオン性基含有有機高分子化合物である請求項 2 に記載のインクセット。

【請求項 4】 前記マイクロカプセル色材が、該アニオン性基含有有機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてに塩基性化合物を作成させ中和して水に対する溶解能を付与し、前記顔料と水性媒体中で混練した後、酸性化合物を作成させ pH を中性又は酸性にしてアニオン性基を含有する有機高分子化合物類を析出させて顔料に固着することからなる製法によって得られる含水ケイキを、再度別途に塩基性化合物を作成させアニオン性基の一部又はすべてを中和させて分散させて得られたものである請求項 2 または 3 に記載のインクセット。

【請求項 5】 前記マイクロカプセル色材が、水に対して自己分散能を有するアニオン性有機高分子化合物類と前記顔料とを含有する混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に該有機溶媒相を投入することにより自己分散させて得られたものである請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 6】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックからなり、色材濃度の低いインクに用いられる顔料濃度が 1 重量% 以下であることを特徴とし、色材濃度の高いインクに用いられる染料濃度が 1 重量% 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 7】 インクにエネルギーを与えて、インクを飛翔させて被記録材に付与して記録を行なうインクジェット記録方法において、上記インクとして請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴としたインクジェット記録方法。

【請求項 8】 該被記録材が普通紙である請求項 7 のインクジェット記録方法。

【請求項 9】 該被記録材が少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体を含有したコーティング支持体である請求項 7 のインクジェット記録方法。

【請求項 10】 前記エネルギーが、熱エネルギーである請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 11】 前記エネルギーが、力学的エネルギーである請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のインクジェット

## 記録方法。

【請求項 12】 インクを収容したインク収容部、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、該インクが請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 13】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インクが請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とするインクカートリッジ。

10 【請求項 14】 インクを収容したインク収容部と、該インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、該インクが請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 15】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジと、該インクを熱エネルギーの作用により吐出させるためのヘッド部を備えたインクジェット記録装置において、該インクが請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインクセットであることを特徴とするインクジェット記録装置。

20 【請求項 16】 インクカートリッジに収容したインクを、前記記録ヘッドに対して供給するインク供給部を有する請求項 15 に記載のインクジェット記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録に用いられるインクセットに関し、更に詳しくは色材として顔料及び染料を使用した濃淡インク法において、  
30 淡色部又は混色部であっても優れた耐光性、耐オゾン性を有する画像を与えるインクセットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法はフルカラー化が容易なノンインパクト技術の 1 つとして注目を集めている。特にビデオイメージをプリントアウトするビデオプリンタやパソコンコンピュータグラフィックス(CG) のハードコピーをプリントアウトするプリンタの記録方法として、プリンタのテクスチャー(質感)、色再現性、色調の豊さ等の点で適している。

40 【0003】 インクジェット記録方法には種々の方法が提案されているが、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各インクの各々の 1 つ以上について、染料濃度の異なる 2 種以上のインクを用いるインクジェット記録方法(濃淡インク法)が特公平 02-014905 号に開示されている。上記方法によれば、ハイライト用インク(淡インク)及びダーク用インク(濃インク)を用いるため、画像のハイライト部からダーク部の広い濃度域に亘って滑らかな色再現が可能である。

## 【0004】

50 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記濃

(3)

3

淡インク法において、染料淡インクを用いることは画像形成上のメリットは大きいが、形成される画像の耐光性に問題がある。すなわち、染料淡インクを使用している画像部分が染料濃インクを使用している画像部分よりも、耐光性が低いという問題がある。

【0005】一般にインクジェット記録においては、インクとして水性インク、すなわち水溶性染料を記録剤として用いて行なうことが多く、画像の色調に優れるが、画像の耐光堅牢度に問題があるものが多く、染料の選択に困難があった。特に染料濃インクとしてはある程度以上の濃度で使用する場合には、比較的堅牢なものであっても、染料淡インクとして低濃度領域で使用すると、褪色が生じ画像の堅牢度が不十分であった。

【0006】この様に染料淡インク特有の耐光性の問題は、染料分子の集合状態に起因するものと考えられる。すなわち、高濃度の状態の染料分子は、インク中において多数の分子が集合して大きな集合体となっており、これが記録紙上に記録されても比較的大きな分子会合状態を保持しており、その為に優れた耐光性を示すものと考えられる。しかしながら、染料濃度が低い場合すなわち淡インクの場合には、例え、分子の集合体が形成されていてもその大きさが数分子程度と小さく、その為記録紙上においても十分な集合状態が採れず、光によって発生したラジカル種や活性酸素(一重項酸素)等によって攻撃を受け易く、耐光性が低いものと考えられる。

【0007】従って本発明の目的は、中間調画像形成の為に淡インクを使用しても耐光性、耐オゾン性に優れた画像形成が可能なインクジェットインクセットを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明により解決される。即ち本発明は、被記録材に画像をインクジェット記録方法で記録するためのカラーのインクセットにおいて、少なくとも1色のインクが2種類以上の色材濃度の異なるインクからなり、色材濃度の低いインクに顔料を用いることを特徴とし、色材濃度の高いインクに染料を用いることを特徴とするインクセットである。また、本発明で使用される顔料は、イオン性基を有する有機高分子化合物によって被覆されてなるマイクロカプセル色材であることを特徴とする。本発明で示されている1色とは、同一の色相を示すものを表し、特に色相の制限はない。好ましい色相の例としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、グリーン、ブルー、オレンジ、ブラウン等があげられる。

【0009】本発明のインクセットは、淡インクとして使用される顔料の濃度が1%以下であり、濃インクとして使用される染料の濃度が1%以上である少なくともイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの色調を持つインクからなるインクセットであることが好ましい。

【0010】また、本発明は、インクを飛翔させて被記

4

録材に付与して記録を行なうインクジェット記録方法において、前記記載のインクセットを用いることを特徴としたインクジェット記録方法に関するものであり、被記録材は普通紙も利用できるが、好ましくは、少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体を含有したコーティング支持体が適用される。

【0011】また、本発明は、インクを収容したインク収容部、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、該インクが前記記載のインクセットであることを特徴とする記録ユニットに関するものである。

【0012】また、本発明は、インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インクが前記記載のインクセットであることを特徴とするインクカートリッジに関するものである。

【0013】また、本発明は、インクを収容したインク収容部と、該インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、該インクが前記記載のインクセットであることを特徴とするインクジェット記録装置に関するものである。

【0014】また、本発明は、インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジと、該インクを熱エネルギーの作用により吐出させるためのヘッド部を備えたインクジェット記録装置において、該インクが前記記載のインクセットであることを特徴とするインクジェット記録装置に関するものであり、インクカートリッジに収容したインクを、前記記録ヘッドに対して供給するインク供給部を有することがより好ましい。

【0015】本発明は、被記録材に画像をインクジェット記録方法で記録するためのカラーのインクセットにおいて、少なくとも1色のインクが2種類以上の色材濃度の異なるインクからなり、色材濃度の低いインクに顔料を用いることを特徴とし、色材濃度の高いインクに染料を用いることを特徴とし、該顔料が、イオン性基を有する有機高分子化合物によって被覆されてなるマイクロカプセル色材であることを特徴とするインクセットである。本発明は、インクジェット方法による写真画像形成の際、淡インクに顔料を用いることにより、染料を淡インクとして用いたときと同様の色調性を維持しつつ、得られた画像の耐光性、耐オゾン性を向上することが大きな特徴であり、本発明で用いられるマイクロカプセル顔料によって上記特徴に加えて記録物の光沢性及び透明性、また被記録媒体への浸透性、記録液の保存安定性に優れるという特徴を持つ。

【0016】

【発明の実施の形態】[作用]本発明では、画像のハイライト部に顔料を色材とした淡インクを、またダーク部に染料を色材とした濃インクを付与することにより、インクジェット画像を形成する。この結果、染料のみによる

(4)

5

濃淡インクセット同様の色調を維持しつつ、あわせて染料のみによる濃淡インクセットによる画像形成時に比べ、堅牢度の高い画像を形成することができる。

【0017】顔料のみを色材とした濃淡インクセットを用いた場合、濃インクによるダーク部の画像形成は、染料を用いた場合に比べ、画像堅牢度に対しては優れた効果を発揮するが、色調の点で劣ったものとなり、特に透明度に関して劣ったものとなる。しかしながら、1重量%以下のような低い濃度で顔料インクを使用した場合、ダーク部の画像形成に使用できるような高濃度で顔料インクを使用した場合に比べ、色調特に透明度に関して大きく改善される。

【0018】また、染料による淡インクの場合には、分子の集合体の大きさが数分子程度と小さく、その為記録紙上においても十分な集合状態が採れず、光によって発生したラジカル種や活性酸素(一重項酸素)等によって攻撃を受け易く、耐光性が低いものと考えられるが、顔料は低濃度であっても染料分子の会合体に比べ大きな粒子を形成しており、染料を淡インクとしたときに比べ、耐光性および耐オゾン性が大きく向上する。

【0019】本発明においてマイクロカプセル顔料を用いる大きな特徴として、このようなマイクロカプセル顔料は顔料が樹脂によってコーティングされていることから、新たに樹脂をインク中に加えることなく得られる記録物に光沢感、透明性を付与することができる。加えて、親水性の樹脂で被覆されたマイクロカプセル顔料は紙への浸透性に優れるため、この浸透性により擦過性にも優れることも特徴とする。

【0020】たとえば、特開平11-105308号公報において普通紙での耐水性実現のために、濃淡インク法において、濃インクとしてアニオン性染料インクを用い、淡インクに顔料インクを用いて、染料インクに対してはカチオン性物質を付与するが、顔料インクに対しては付与しないという技術が開示されているが、上記発明は、普通紙での耐水性は実現できるが、本発明で使用されるマイクロカプセル顔料で達成できる顔料の色調を改善するものではない。

【0021】顔料を水性インクの色材として用いるためには、水性媒体中に顔料が安定して分散することが要求される。一般に、顔料は分散性がよくないため、均一分散系を得るために、分散剤を添加して顔料を水性媒体中に分散させる方法が採られている。しかしながら、この分散剤を使用する方法によっても充分に満足し得る分散性が得られず、このため、顔料を分散させたインクでは特に長期保存した場合、増粘、粒径の増大が起こり、安定性に劣るという問題があった。

【0022】しかし、本発明で用いられるマイクロカプセル顔料は、顔料が親水性の樹脂で被覆されていることにより、顔料の表面活性を下げ、分散剤を使用することなく安定に分散させることができる。マイクロカプセル

6

化は、顔料と水溶性樹脂との混合分散に類似しているかのように見えるが、樹脂が強固かつ均一に被覆したものであり、樹脂がはがれ難く、高い安定性を示すものである。

【0023】このため、微分散状態での高い保存安定性を示し、インク設計に対しても自由度が大きくなる。また、特にシリカ等の多孔性無機酸化物等を塗布したインクジェット用コート紙等に本発明のインクセットにより、中間調の写真画像を形成した場合、耐光性、耐オゾン性が優れるだけでなく、普通紙に画像を形成した場合に比べて際立って色調の改善が見られ、色材に染料のみを使用した濃淡インクセットで中間調の写真画像を形成した場合と変わらない色調の画像を形成することができる。

【0024】[各実施態様]以下本発明の好ましい実施態様について述べ、本発明を更に詳細に説明する。

【0025】まず、本発明の水性顔料インクにおいては、先ず、色材として顔料がイオン性基を有する有機高分子化合物によって顔料が被覆されてなるマイクロカプセル色材を用いる。

【0026】[マイクロカプセル色材]  
(マイクロカプセル化の方法)マイクロカプセル化の方法としては、従来公知の方法として化学的製法、物理的製法、物理化学的方法、機械的製法等が挙げられる。おもに界面重合法(2種のモノマーもしくは2種の反応物を分散相と連続相に別々に溶解しておき、両者の界面において両物質を反応させて壁膜を形成させる方法)、in-situ重合法(液体または気体のモノマーと触媒、もしくは反応性の物質2種を連続相核粒子側のどちらか一方から供給して反応を起こさせ壁膜を形成させる方法)、液中硬化被膜法(芯物質粒子を含む高分子溶液の滴を硬化剤などにより、液中で不溶化して壁膜を形成する方法)、コアセルベーション(相分離)法(芯物質粒子を分散している高分子溶液を高分子濃度の高いコアセルベート(濃厚相)と希薄相に分離させ、壁膜を形成させる方法)、液中乾燥法(芯物質を壁膜物質の溶液に分散した液を調製し、この分散液の連続相が混和しない液中に分散液を入れて、複合エマルションとし、壁膜物質を溶解している媒質を徐々に除くことで壁膜を形成させる方法)、融解分散冷却法(加熱すると液状に溶融し常温では固化する壁膜物質を利用し、この物質を加熱液化し、その中に芯物質粒子を分散し、それを微細な粒子にして冷却し壁膜を形成させる方法)、気中懸濁被覆法(粉体の芯物質粒子を流動床によって気中に懸濁し、気流中に浮遊させながら、壁膜物質のコーティング液を噴霧混合させて、壁膜を形成させる方法)、スプレードライリング法(カプセル化原液を噴霧してこれを熱風と接触させ、揮発分を蒸発乾燥させ壁膜を形成させる方法)等が挙げられる。

【0027】特に、インクジェット用途に用いる場合には、さらに微細で且つ均一なマイクロカプセル顔料を得

(5)

7

る目的に適している酸析法または転相法を利用することがさらに好ましい。

【0028】酸析法はアニオン性基含有有機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてを塩基性化合物でもって中和し、有機顔料又はカーボンブラックと、水性媒体中で混練する工程、及び、酸性化合物でもってpHを中性又は酸性にしてアニオン性基含有有機高分子化合物類を析出(酸析)させて顔料に固着する工程とからなる製法によって得られる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部又はすべてを中和させることにより得る方法である。このようにすることによって、微細で高顔料分のアニオン性マイクロカプセル化顔料を含有する水性分散液を製造することができる。

【0029】転相法は水に対して自己分散能又は溶解能を有するアニオン性有機高分子化合物類と有機顔料又はカーボンブラックとの複合物または複合体、あるいは有機顔料又はカーボンブラックと硬化剤及びアニオン性有機高分子化合物との混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、あるいは、水中に該有機溶媒相を投入して、該顔料をマイクロカプセル化するものである。上記転相法において、有機溶媒相中に、記録液用のビヒクルや添加剤を混入させて製造しても何等問題はない。特に、直接記録液用の分散液を製造できることから言えば、記録液用のビヒクルを混入させる方がより好ましい。

【0030】(溶剤)またマイクロカプセル化の際に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルキルアルコール系、ベンゾール、トルオール、キシロール等の芳香族炭化水素系、酢酸メチル、エチル、ブチル等のエステル系、クロロホルム、二塩化エチレン等の塩素化炭化水素系、アセトン、ジオキサン、セロソルブ系の溶剤等が用いられる。

【0031】(マイクロカプセルのカプセルの材料)マイクロカプセルのカプセルの材料は、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレア、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、多糖類、ゼラチン、アラビアゴム、デキストラン、カゼイン、タンパク質、天然ゴム、カルボキシポリメチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン、(メタ)アクリル酸の重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルギン酸ナトリウム、脂肪酸、パラフィン、ミツロウ、水ロウ、硬化牛脂、カルナバロウ、アルブミン等が用いられる。これらの中でも特

にカルボン酸基またはスルホン酸基等のアニオン性基を有する有機高分子化合物を使用することが好ましい。

【0032】特に上記の中で界面重合法では、ポリエステル、ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等が、in-situ重合法では、(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド等が、液中10硬化法では、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アルブミン、エポキシ樹脂等が、コアセルベーション法では、ゼラチン、セルロース類、カゼイン等の組合せが好ましい。

【0033】(アニオン性有機高分子化合物)この中で、アニオン性有機高分子化合物についてさらに詳細に述べると、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基の如きアニオン性基を有する有機高分子化合物類中のアニオン性基を、アンモニアやトリエチルアミンの如き有機アミンや水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を用いて中和することによって得られるものであって、この中和により水に対する自己分散能又は溶解能が付与されたものが挙げられる。特に望ましい自己分散能又は溶解能は、カルボキシル基を、塩基で以て中和せしめるという形のものである。これらアニオン性基含有有機高分子化合物類中には、これらのアニオン性基を2種以上有していても良い。

【0034】そのようなアニオン性基を有する有機分子化合物類としては、アニオン性基を中和することにより水に対する自己分散能や溶解能を付与することのできる物であればよく、例えば、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系高分子化合物、あるいはこれらの混合物などであって、アニオン性基を有する樹脂等が挙げられる。

【0035】上記アニオン性基を有する有機高分子化合物類の中でもアクリル系樹脂が好ましく、必須成分としてアクリル酸及び/又はメタクリル酸と、そのアルキルエステル及び/又はそのヒドロキシアルキルエステルとを含有し、更に必要によりスチレンを含有しているものが特に好ましい。

【0036】またその量は、有機顔料またはカーボンブラックに対して10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%~50%である。何故ならば20%以下では十分な分散性や耐擦過性が得られにくくなったり、有機顔料またはカーボンブラックが十分に微細に分散されづらくなるといった別な問題を生じる可能性があるから50

(6)

9

である。

【0037】[顔料]又、本発明において、上記したマイクロカプセル顔料は、1種類に限定されるものではなく、2種以上を混合して使用して色調を調整してもよい。

【0038】(黒色顔料:カーボンブラック)上記顔料インクの黒色インクに使用される顔料としてはカーボンブラックが好適に使用される。

【0039】例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料で、例えば、レイヴァン(Raven)7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000ULTRA-、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255(以上コロンビア社製)、ブラックパールズ(Black Pearls)L、リーガル(Regal)400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル(Mogul)L、モナク(Monarch)700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、ヴァルカン(Valcan)XC-72R(以上キャボット社製)、カラーブラック(Color Black)FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリントックス(Printex)35、プリントックスU、プリントックスV、プリントックス140U、プリントックス140V、スペシャルブラック(Special Black)6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4(以上デグッサ社製)、No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.900、No.2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100(以上三菱化学社製)や、本発明のために新たに試作されたものも使用することができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0040】(有機顔料)有機顔料として具体的には、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトルレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料、ベンズイミダゾロンエロー、ベンズイミダゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンレッド等のイミダゾロン系顔料、ピラヌロンレッド、ピラヌロンオレンジ

などのピラヌロン系顔料、チオインジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等のその他の顔料が例示できる。

【0041】また、有機顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーにて示すと、C.I.ピグメントトイエロー102、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185、C.I.ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、71、C.I.ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272、C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C.I.ピグメントグリーン7、36、C.I.ピグメントブラウン23、25、26等が例示できる。

【0042】特にこれらの顔料の中でも、C.I.ピグメントトイエロー74、93、97、110、120、128、138、147、148、150、151、154、180、185、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4等がさらに好ましい。

【0043】[染料インク]本発明で使用する染料インクは色材として、アニオン性基を含有する水溶性染料を用いるのが好ましい。

【0044】(水溶性染料)本発明で使用されるアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス(COLOUR INDEX)に記載されている、水溶性の酸性染料、直接染料及び反応性染料であれば特に限定されことなく使用することが出来る。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基及びカルボキシル基等を有する染料であれば特に制限されることなく用いられる。尚、ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然に含まれる。

【0045】次に、本発明で使用できるアニオン性基を含有する水溶性染料としては、例えば、下記の様なものが挙げられる。ブラックインクに用いられる染料としては、例えば、C.I.ダイレクトブラック17、C.I.ダイレクトブラック19、C.I.ダイレクトブラック22、C.I.ダイレクトブラック31、C.I.ダイレクトブラック32、C.I.ダイレクトブラック51、C.I.ダイレクトブラック62、C.I.ダイレクトブラック71、C.I.ダイレクトブラック74、C.I.ダイレクトブラック112、C.I.ダイレクトブラック113、C.I.ダイレクトブラック15

(7)

11

4、C.I.ダイレクトブラック 168、C.I.アシッドブラック2、C.I.アシッドブラック 48、C.I.アシッドブラック 51、C.I.アシッドブラック 52、C.I.アシッドブラック 110、C.I.アシッドブラック 115、C.I.アシッドブラック 156、C.I.リアクティブブラック1、C.I.リアクティブブラック8、C.I.リアクティブブラック 12、C.I.リアクティブブラック 13、C.I.フードブラック1、C.I.フードブラック 2等が挙げられる。

【0046】イエローインクに用いられる染料としては、例えば、C.I.アシッドイエロー11、C.I.アシッドイエロー 17、C.I.アシッドイエロー 23、C.I.アシッドイエロー 25、C.I.アシッドイエロー 29、C.I.アシッドイエロー 42、C.I.アシッドイエロー 49、C.I.アシッドイエロー 61、C.I.アシッドイエロー 71、C.I.ダイレクトイエロー 12、C.I.ダイレクトイエロー 24、C.I.ダイレクトイエロー 26、C.I.ダイレクトイエロー 44、C.I.ダイレクトイエロー 86、C.I.ダイレクトイエロー 87、C.I.ダイレクトイエロー 98、C.I.ダイレクトイエロー100、C.I.ダイレクトイエロー 130、C.I.ダイレクトイエロー 142 等が挙げられる。

【0047】マゼンタインクに用いられる染料としては、C.I.アシッドレッド1、C.I.アシッドレッド6、C.I.アシッドレッド8、C.I.アシッドレッド 32、C.I.アシッドレッド 35、C.I.アシッドレッド 37、C.I.アシッドレッド 51、C.I.アシッドレッド 52、C.I.アシッドレッド 80、C.I.アシッドレッド 85、C.I.アシッドレッド 87、C.I.アシッドレッド 92、C.I.アシッドレッド 94、C.I.アシッドレッド 115、C.I.アシッドレッド 180、C.I.アシッドレッド 254、C.I.アシッドレッド 256、C.I.アシッドレッド 289、C.I.アシッドレッド 315、C.I.アシッドレッド 317、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.ダイレクトレッド 13、C.I.ダイレクトレッド 17、C.I.ダイレクトレッド 23、C.I.ダイレクトレッド 28、C.I.ダイレクトレッド 31、C.I.ダイレクトレッド 62、C.I.ダイレクトレッド 79、C.I.ダイレクトレッド 81、C.I.ダイレクトレッド 83、C.I.ダイレクトレッド 89、C.I.ダイレクトレッド 227、C.I.ダイレクトレッド 240、C.I.ダイレクトレッド 242、C.I.ダイレクトレッド 243 等が挙げられる。

【0048】シアンインクに用いられる染料としては、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー 22、C.I.アシッドブルー 40、C.I.アシッドブルー 59、C.I.アシッドブルー 93、C.I.アシッドブルー 102、C.I.アシッドブルー 104、C.I.アシッドブルー 113、C.I.アシッドブルー 117、C.I.アシッドブルー 120、C.I.アシッドブルー 167、C.I.アシッドブルー 229、C.I.アシッドブルー 234、C.I.アシッドブルー 254、C.I.ダイレクトブルー 6、C.I.ダイレクトブルー22、C.I.ダイレクトブルー 25、C.I.ダイレクトブルー 71、C.

(7)

12

I.ダイレクトブルー 78、C.I.ダイレクトブルー 86、C.I.ダイレクトブルー 90、C.I.ダイレクトブルー 106、C.I.ダイレクトブルー 199 等が挙げられる。

【0049】また、上記以外に使用できる染料として、特開平6-25573号公報、EP0468647 A1、EP0468648 A1、及びEP0468649 A1に開示されている染料も使用できる。

【0050】(油溶性染料)水溶性染料の他に、油溶性染料を本願発明の水性インクの色材として用いることもできる。

【0051】油溶性染料としては、カラーインデックス(COLOUR INDEX)に記載されているものであれば特に限定はない。また、カラーインデックスに記載のない新規の染料であっても、特に制限はない。具体的には、C.I.ソルベントブルー 33、38、42、45、53、65、67、70、104、114、115、135

C.I.ソルベントレッド 25、31、86、92、97、118、132、160、186、187、219

C.I.ソルベントイエロー1、49、62、74、79、82、83、89、90、120、121、151、153、154 等が挙げられる。

【0052】(水性媒体)本発明の水性インクに含まれる水性媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒からなるが、水溶性有機溶剤としては、インクの乾燥防止効果を有するものが特に好ましく、又、水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。

【0053】本発明で使用する水溶性有機溶剤としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル(又はエチル)エーテル、テトラエチレングリコールジメチル(又はエチル)

エーテル、テトラエチレングリコールジメチル(又はエチル)

(8)

13

チル)エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

【0054】本発明の水性インク中に含有される上記したような水溶性有機溶剤の含有量は、特に限定されないが、インク全重量に対して、好ましくは3～50重量%の範囲である。又、インクに含有される水の含有量は、インク全重量に対して、好ましくは50～95重量%の範囲である。又、本発明の水性インクは、所望の物性値を有するインクとするために、上記した成分の他に必要に応じて、添加剤として例えれば粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防カビ剤、界面活性剤、酸化防止剤等を添加することができる。界面活性剤の選択はインクの表面張力が30mN/m以上になるように決定することが好ましい。

【0055】[被記録材]又、上記したような顔料インク及び染料インクの組み合わせからなる本発明のインクセットは、普通紙等の非コーティングの被記録媒体はもとより、少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体を含有したコーティング支持体からなる被記録媒体に対し画像を形成した場合に、特に優れた効果が発揮される。即ち、このような被記録媒体のインク受容層を構成する親水性ポリマーや無機多孔質体は、大気中の酸素、オゾン、種々の光源等を介して、化学的或いは物理的作用により有機顔料の光退色を促進する傾向があるが、本発明のインクセットを使用して画像を形成すれば、耐光性を満足し得る画像が得られる。

【0056】(インク受容層)上記した被記録媒体のインク受容層を構成する親水性ポリマーとしては、従来公知の物質を使用することができる。例えば、デンプン、カルボキシメチセルロース、メチセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸ナトリウム、架橋型ポリアクリル酸、ポリビニルメチルエーテル、ポリスチレンスルホン酸、4級ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアミン、水性ウレタン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ化合物、水溶性ポリエステル等を挙げることができる。又、上記ポリマーの変性物、例えば、カチオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルピロリドン等のイオン変性物等も適宜使用することができる。更に、上記被記録媒体のインク受容層を構成するために用いられる無機多孔質体としては、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト及び多孔質ガラス等を挙げることができる。

【0057】[インクジェット記録方法及び装置]以上の

14

ように本発明の水性インクは、インクジェット記録で用いられる際に、特に効果的である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させてインクを吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡によりインクを吐出するインクジェット記録方法があり、それらのインクジェット記録方法に本発明の水性インクは特に好適である。

【0058】次に、上記した本発明の水性インクを用いて記録を行なうのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。

【0059】(熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置)先ず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図1及び図2に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断面図である。ヘッド13はインクを通す流路(ノズル)14を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と発熱素子基板15とを接着して得られる。発熱素子基板15は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1及び17-2、HfB<sub>2</sub>、TaN、TaAl等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板20よりなっている。

【0060】上記ヘッド13の電極17-1及び17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21がヘッドのノズル14を通して吐出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には、図1に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチノズル26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同じような発熱ヘッド28を接着して作られている。

【0061】図4に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイヤリング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0062】62は記録ヘッド65の突出面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行なう構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設

(9)

15

けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード 61、キャップ 62 及びインク吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及びインク吸収体 63 によって吐出口面に水分、塵埃等の除去が行なわれる。

【0063】65 は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に對向する被記録材にインクを吐出して記録を行なう記録ヘッド、66 は記録ヘッド 65 を搭載して記録ヘッド 65 の移動を行なうためのキャリッジである。キャリッジ 66 はガイド軸 67 と摺動可能に係合し、キャリッジ 66 の一部はモーター 68 によって駆動されるベルト 69 と接続(不図示)している。これによりキャリッジ 66 はガイド軸 67 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 65 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0064】51 は被記録材を挿入するための給紙部、52 は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッド 65 の吐出口面と對向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行につれて排紙ローラー 53 を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド 65 が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路から退避しているが、ブレード 61 は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド 65 の吐出口がワイピングされる。

【0065】尚、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出口面に当接してキャッピングを行なう場合、キャップ 62 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド 65 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 62 及びブレード 61 は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 65 の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行なわれる。

【0066】図 5 は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで 40 は供給用インクを収納したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている。この栓 42 に針(不図示)を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに供給可能にする。44 は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としてはインクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0067】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上述のようにヘッドとインクカートリッジ

16

とが別体となったものに限らず、図 6 に示すようなそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図 6 において、70 は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部 71 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。72 はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット 70 は図 4 に示す記録ヘッド 65 に換えて用いられるものであって、キャリッジ 66 に対して着脱自在になっている。

【0068】(力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置)次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに對向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図 7 に示す。

【0069】ヘッドは、インク室(不図示)に連通したインク流路 80 と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート 81 と、インクに直接圧力を作用させる振動板 82 と、この振動板 82 に接合され、電気信号により変位する圧電素子 83 と、オリフィスプレート 81、振動板 82 等を指示固定するための基板 84 から構成されている。

【0070】図 7において、インク流路 80 は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート 81 は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鋳やプレス加工による穴あけ等により吐出口 85 が形成され、振動板 82 はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子 83 は、チタン酸バリウム、P Z T 等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子 83 にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子 83 に接合された振動板を変形させ、インク流路 80 内のインクを垂直に加圧しインク滴(不図示)をオリフィスプレート 81 の吐出口 85 より吐出して記録を行なうように動作する。このような記録ヘッドは、図 4 に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行なうもので差しつかえない。

【0071】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、「部」は特に説明の無い限り、重量基準で

(10)

17

ある。

#### 【0072】[マイクロカプセル顔料分散体]

(マイクロカプセルブラック顔料の作製)n-ブチルメタクリレート 83.8部、n-ブチルアクリレート 89.4部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート 37.5部、メタクリル酸 26.7部、グリジルメタクリレート 12.5部及び「パープルO」20.0部から成る混合液を調製した。

【0073】次に、メチルエチルケトン 250部をフ拉斯コに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75°Cまで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が69、数平均分子量10400のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は50%、Tg 35°Cであった。

#### 【0074】(1)顔料混練工程

容量1000mLのステンレス製ビーカーに、上記の樹脂溶液(A-5)15.0部、ジメチルエタノールアミン0.8部及び「#960(三菱化学社製の中級カーボンブラック:平均粒子径16nm)」15部を加え、イオン交換水を加えて総量が75部となるようにした後、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ500部を加えた後、サンドミル(カンペ家庭塗料株式会社製)を用いて、周速7.9m/s、温度20°Cで4時間混練を行なった。混練終了後、ジルコニアビーズをろ別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

#### 【0075】(2)ゲル化処理工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて3倍に希釈した後、オートクレーブ中で、120°Cで加熱ゲル化処理をした。

#### 【0076】(3)酸析工程

ゲル化処理をした後、常温で、ディスパーで攪拌しながら、1mol/L塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時のpHは3~5であった。

#### 【0077】(4)ろ過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引ろ過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

#### 【0078】(5)中和、及び、水性媒体の再分散工程

含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10%NaOH水溶液を加えた。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%となるように調整して、カーボンブラックのアニオン性マイクロカプセル顔料分散液1を得た。

【0079】このようにして得たアニオン性マイクロカプセル顔料分散液1中のマイクロカプセル化顔料の粒径を「UPA-150」(日機装社製のレーザードップラーワー式粒度分布測定機)を用いて測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は113nmで、1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル中の

18

顔料の含有量は67%であった。

【0080】(マイクロカプセルシアン顔料分散体)n-ブチルメタクリレート153.8部、n-ブチルアクリレート20.4部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、メタクリル酸38.3部及び「パープルO」5.0部から成る混合液を調製した。

【0081】次に、メチルエチルケトン250部をフ拉斯コに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75°Cまで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が98、数平均分子量12500のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は51%、Tg 30°Cであった。

【0082】上記の樹脂溶液22.1部「ファストゲン・ブルー・TGR」(大日本インキ化学工業(株)製のC.I.ピグメント・ブルー15:3、平均粒子径50nm、最大粒子径100nm)14.25部、分散助剤としてジメチルアミノメチル銅フタロシアニン0.75部、メチルエチルケトン78.2部、「スーパー・ベッカミンL-109-60」(大日本インキ化学工業(株)製のメラミン樹脂)4.7部及び平均粒子径が0.5mmのセラミック・ビーズ300部を、ステンレス製容器に入れた後、その混合物を、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズをろ別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

【0083】次に、上記マイクロカプセル化顔料用ペースト40.0部及びジエタノールアミン0.4部をポリカップに入れた後、攪拌機を用いて混合し、有機溶媒相とした後、この有機溶媒相を攪拌しながら、かつ有機溶媒相に45KHzの超音波を照射しながら、有機溶媒相中にイオン交換水50部を12分間かけて滴下して、自己分散(転相乳化)させて、アニオン性マイクロカプセル顔料分散液を得た。

【0084】更に、このマイクロカプセル顔料分散液を、85°Cで蒸留することによって溶剤を留去させた後、同温度で5時間保持して、カプセル壁のゲル化処理を行なった。

【0085】このようにして最終的に得たアニオン性マイクロカプセル顔料分散液2中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は146nmで、最大粒子径は1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液Gの不揮発分濃度は24.5%で、マイクロカプセル中の顔料の含有量は51.7%であった。

【0086】(マゼンタマイクロカプセル分散体)スチレン98.0部、メチルメタクリレート36.8部、n-ブチルアクリレート49.0部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート39.2部、メタクリル酸27.0部及び「パープルO」5.0部から成る混合液を調製した。

【0087】次に、メチルエチルケトン250部をフ拉斯コに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75°Cま

(11)

19

で昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が76、数平均分子量17800、Tgが45℃のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は48%、Tg 45℃であった。

**【0088】**上記の樹脂溶液23.7部、「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS」(大日本インキ化学工業(株)製のC.I.ピグメント・レッド122、平均粒子径45nm、最大粒子径100nm)14.25部、分散助剤としてジメチルアミノメチルキナクリドン0.75部、メチルエチルケトン76.6部、「スーパー・ベックアミンL-109-60」(大日本インキ化学工業(株)製のメラミン樹脂)4.7部及び平均粒子径が0.5mmのセラミック・ビーズ300部を、ステンレス製容器に入れた後、その混合物を、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズをろ別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

**【0089】**次に、上記マイクロカプセル化顔料用ペースト40.0部及びジエタノールアミン0.4部をポリカップに入れた後、攪拌機を用いて混合し、有機溶媒相とした後、この有機溶媒相を攪拌しながら、かつ有機溶媒相に45KHzの超音波を照射しながら、有機溶媒相中にイオン交換水50部を12分間かけて滴下して、自己分散(転相乳化)させて、アニオン性マイクロカプセル顔料分散液を得た。

**【0090】**更に、このマイクロカプセル顔料分散液を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた後、同温度で5時間保持して、カプセル壁のゲル化処理を行なった。

**【0091】**このようにして最終的に得たアニオン性マイクロカプセル顔料分散液3中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は153nmで、最大粒子径は1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の不揮発分濃度は23.9%で、マイクロカプセル中の顔料の含有量は51.7%であった。

#### 【0092】[樹脂分散顔料分散体の作成] (マゼンタ顔料分散液)

ピグメントレッド122	20部
スチレン-マレイン酸共重合体 (重量平均分子量=10,000)	4.0部
トリエタノールアミン	3.0部
ジエチレングリコール	1.0部
水	72部

顔料以外の成分をウォーターバスで70℃に加熱して樹脂溶液を作成後、ジェットミルで顔料を加えて2時間分散を行なった。(ガラスピーブル(1mm径)を分散液の1.5倍量で充填)。さらに、得られた分散液を遠心処理(12,000RPM、15分間)を行なって粗大粒子を除去し、水を加え顔料濃度10wt%の顔料分散液4を得た。

20

**【0093】**(シアン顔料分散液)ピグメントレッド122の代わりにピグメントブルー15:3を2部用意し、上記マゼンタ分散液の作製の場合と同様の分散処理を行なって顔料重量濃度10%のシアン分散液を作製した。これを顔料分散液5とする。

**【0094】**(イエロー顔料分散液)ピグメントレッド122の代わりにピグメントイエロー128を20部用意し、上記マゼンタ分散液の作製の場合と同様の分散処理を行なって顔料重量濃度10%のイエロー分散液を作製した。これを顔料分散液6とする。

**【0095】**ピグメントレッド122の代わりにキャボット社製カーボンブラックのモナク1000を20部用意し、上記マゼンタ分散液の作製の場合と同様の分散処理を行なって顔料重量濃度10%のブラック分散液を作製した。これを顔料分散液7とする。

#### 【0096】[実施例1]

##### (ブラック顔料インクの組成)

アニオン性マイクロカプセル顔料分散液1	22.4部
トリメチロールプロパン	6部
グリセリン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH(川研ファインケミカル製)	
アセチレングリコールEO付加物	0.1部
水	59.5部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ2.5μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度3%のブラックの顔料インクを調製した。

##### 【0097】(シアン顔料インクの組成)

アニオン性マイクロカプセル顔料分散液2	4.8部
トリメチロールプロパン	6部
グリセリン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH	0.1部
水	77.1部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ2.5μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度0.6%のシアンの顔料インクを調製した。

##### 【0098】(マゼンタ顔料インクの組成)

アニオン性マイクロカプセル顔料分散液3	6.5部
トリメチロールプロパン	6部
グリセリン	6部
ジエチレングリコール	6部
アセチレノールEH	0.1部
水	75.4部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ2.5μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度0.8%のマゼンタの顔料インクを調製した。

(12)

21

【0099】(染料イエローインクの組成)	
C.I.ダイレクト・イエロー 86	1.5部
トリエチレングリコール	10部
アセチレノールEH	1部
イオン交換水	87.5部

上記の成分を混合溶解した後、ポアサイズが  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧ろ過し、染料濃度 1.5%のイエローインクを得た。

【0100】(染料マゼンタインクの組成)	
C.I.アシッドレッド 289	2.5部
トリエチレングリコール	10部
アセチレノールEH	1部
イオン交換水	86.5部

上記の成分を混合溶解した後、ポアサイズが  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧ろ過し、染料濃度 2.5%のマゼンタインクを得た。

【0101】(染料シアンインクの組成)	
C.I.ダイレクトブルー 199	3.5部
トリエチレングリコール	10部
アセチレノールEH	1部
イオン交換水	85.5部

上記の成分を混合溶解した後、ポアサイズが  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧ろ過し、染料濃度 3.5%のシアンインクを得た。

【0102】上記6種のインクセットの  $60^\circ\text{C}$ 、3ヶ月の保存試験を行ない、粘度及び粒径(「UPA-150」(日機装社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機)を用いて測定)した結果、保存前と変化はなかった。

【0103】[実施例2]実施例1のインクセットにおいて、マゼンタの顔料濃度を 1.2%、シアンの顔料濃度を 1.0%としたものを実施例2のインクセットとする。

【0104】上記インクセットの実施例1と同様の保存試験を行なったところ、保存前と比べて粘度、粒径の変化はなかった。

#### 【0105】[実施例3] (マゼンタ顔料インクの組成)

顔料分散液4	8部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	10部
ポリエチレングリコール #400	5部
アセチレノールEH	0.1部
イオン交換水	66.9部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $2.5 \mu\text{m}$  のミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度 0.8%のマゼンタの顔料インクを調製した。

#### 【0106】(シアン顔料インクの組成)

22	
顔料分散液5	6部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	10部
ポリエチレングリコール #400	5部
アセチレノールEH	0.1部
イオン交換水	68.9部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $2.5 \mu\text{m}$  のミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度 0.6%のシアンの顔料インクを調製した。

【0107】以上のように調整した2種の顔料淡インクと実施例1に記載の染料インク及び顔料ブラックインクからなるインクセットを実施例3のインクセットとする。

【0108】上記インクセットの実施例1と同様の保存試験を行なったところ、顔料分散液4および5から調製したインクの粘度、粒径が、保存前に比べてともに増大した。

#### 【0109】[比較例1] (染料淡マゼンタインクの組成)

20	
顔料淡マゼンタインクの組成)	
C.I.アシッドレッド 289	0.8部
トリエチレングリコール	10部
アセチレノールEH	1部
イオン交換水	88.2部

以上に示す成分を混合溶解した後、ポアサイズが  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過し、染料濃度 0.8%のマゼンタインクを得た。

【0110】(染料淡シアンインクの組成)	
30	
C.I.ダイレクトブルー 199	0.8部
トリエチレングリコール	10部
アセチレノールEH	1部
イオン交換水	88.2部

以上に示す成分を混合溶解した後、ポアサイズが  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過し、染料濃度 0.8%のシアンインクを得た。

【0111】(染料ブラックインクの組成)	
40	
C.I.フードブラック 2	3部
トリエチレングリコール	10部
アセチレノールEH	1部
イオン交換水	86部

以上に示す成分を混合溶解した後、ポアサイズが  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過し、染料濃度 3%のブラックインクを得た。

【0112】上記3種の染料インクと実施例1に表記した3種の染料インクからなるインクセットを比較例1のインクセットとする。

#### 【0113】[比較例2]

(13)

23

## 【0114】(インクの作製)

顔料分散液4	50部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	10部
ポリエチレングリコール #400	5部
アセチレノールEH	0.1部
イオン交換水	24.9部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $2.5 \mu\text{m}$  のミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度 5% のマゼンタの顔料インクを調製した。

## 【0115】(インクの作製)

顔料分散液5	40部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	10部
ポリエチレングリコール #400	5部
アセチレノールEH	0.1部
イオン交換水	34.9部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $2.5 \mu\text{m}$  のミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度 4% のシアンの顔料インクを調製した。

## 【0116】(インクの作製)

顔料分散液6	40部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	10部
ポリエチレングリコール #400	5部
アセチレノールEH	0.1部
イオン交換水	34.9部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $2.5 \mu\text{m}$  のミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度 4% のイエローの顔料インクを調製した。

## 【0117】(インクの作製)

顔料分散液7	40部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	10部
ポリエチレングリコール #400	5部
アセチレノールEH	0.1部
イオン交換水	34.9部

以上の成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $2.5 \mu\text{m}$  のミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、顔料濃度 4% のブラックの顔料インクを調製した。

【0118】上記インクセットの実施例1と同様の保存試験を行なったところ、全てのインクの粘度、粒径が、保存前に比べてともに増大した。

24

【0119】上記のようにして得られた実施例及び比較例のインクセットを、記録信号に応じた熱エネルギーを付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型記録ヘッドを複数個有するインクジェットカラー記録装置に適用して画像を形成し、色調性、耐水性、耐光性、及び耐オゾン性試験を行なった。

【0120】記録画像の評価は以下の方法で行なった。

【0121】1. 色調性: 上記のインクセットを用いて、キヤノン製コピー用紙(PB-paper)、キヤノン製インクジェット用コート紙(HR-101)及びキヤノン製光沢フィルム(HG-201)に中間調の画像を形成し、比較例1のインクセットによる画像に対するそれ以外のインクセットによる画像の色調性についてそれぞれの紙ごとに5人による官能試験により評価した。

【0122】2. 耐光性: 上記のインクセットを用いて、キヤノン製コピー用紙(PB-paper)、キヤノン製インクジェット用コート紙(HR-101)及びキヤノン製光沢フィルム(HG-201)に中間調の画像を形成した後 24時間放置して、更にアトラスフェードメーターで照度  $0.39\text{W}/\text{m}^2$ 、相対湿度 70%、温度  $50^\circ\text{C}$ 、暴露時間 30時間の条件で試験し、試験前後の画像色度の差を5人による官能試験により耐光性を評価した。

【0123】3. 耐オゾン性: 上記のインクセットを用いて、キヤノン製コピー用紙(PB-paper)、キヤノン製インクジェット用コート紙(HR-101)及びキヤノン製光沢フィルム(HG-201)に中間調の画像を形成した後 24時間放置して、更にオゾンフェードメーターで、オゾン濃度  $3\text{ppm}$ 、暴露時間 2時間の試験をし、耐光性と同様に試験前後の画像色度の差を5人による官能試験により耐オゾン性を評価した。

【0124】記録画像の色調性の評価結果及び耐光性、耐オゾン性の試験結果を下記に記す。

## 【0125】1. 色調性

実施例1のインクセットによる印字では、比較例1のインクセットによる印字と比べて普通紙、特殊紙とともに大きな遜色は見られなかつたが、特に特殊紙を使用したときは、比較例1と変わらない色調性を示した。実施例2のインクセットによる印字では、普通紙に印字したときに比べて特殊紙に印字したときのほうが良い色調性を示したが、実施例1ほどの色調性は示さず、くすんだ色調であった。また、実施例3のインクセットによる印字では、実施例1、2に比べ普通紙、特殊紙とともに色調性は良くなかった。比較例2のインクセットによる印字では、その他の比較例及び実施例のインクセットによる印字に比べ大きく色調性が良くなかった。

## 【0126】2. 耐光性

実施例1、2、3及び比較例2のインクセットによる印字では、普通紙、特殊紙とともに試験前後で画像に変化が見当たらなかつた。しかし、比較例1によるインクセットによる印字では、普通紙、特殊紙ともに退色が激しか

(14)

25

った。

**【0127】3. 耐オゾン性**

実施例1、2、3及び比較例2のインクセットによる印字では、普通紙、特殊紙ともに試験前後で画像に変化が見当たらなかった。しかし、比較例1によるインクセットによる印字では、普通紙でやや退色し、特殊紙では退色が激しかった。

**【0128】**

**【発明の効果】**以上説明したように、本発明によれば、濃インクに染料インク、淡インクにマイクロカプセル顔料インクを用いることにより、染料インクのみの濃淡インクセットの場合に比べ、写真画像の色調性を維持しつつ、高い堅牢度を持った画像の形成が行なえる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】**インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。

**【図2】**インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。

**【図3】**図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

**【図4】**インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

**【図5】**インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

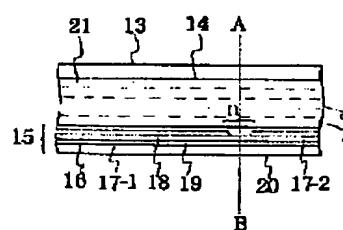
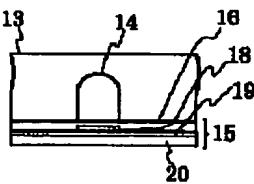
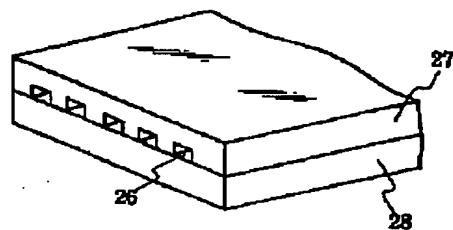
**【図6】**記録ユニットの一例を示す斜視図である。

**【図7】**インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。

**【符号の説明】**

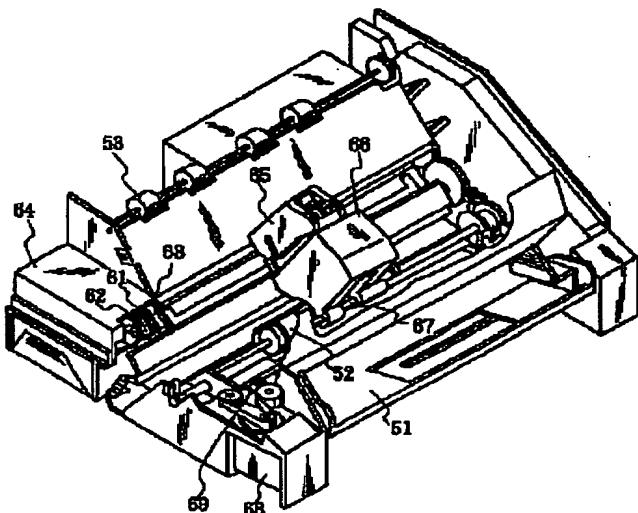
- 13 ヘッド
- 14 インク溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜
- 17-1、17-2 電極
- 18 発熱抵抗体層
- 19 蓄熱層

- |       |              |
|-------|--------------|
| 20    | 基板           |
| 21    | インク          |
| 22    | 吐出オリフィス(微細孔) |
| 23    | メニスカス        |
| 24    | インク小滴        |
| 25    | 被記録材         |
| 26    | マルチ溝         |
| 27    | ガラス板         |
| 28    | 発熱ヘッド        |
| 10 40 | インク袋         |
| 42    | 栓            |
| 44    | インク吸収体       |
| 45    | インクカートリッジ    |
| 51    | 給紙部          |
| 52    | 紙送りローラー      |
| 53    | 排紙ローラー       |
| 61    | ブレード         |
| 62    | キャップ         |
| 63    | インク吸収体       |
| 20 64 | 吐出回復部        |
| 65    | 記録ヘッド        |
| 66    | キャリッジ        |
| 67    | ガイド軸         |
| 68    | モーター         |
| 69    | ベルト          |
| 70    | 記録ユニット       |
| 71    | ヘッド部         |
| 72    | 大気連通口        |
| 80    | インク流路        |
| 30 81 | オリフィスプレート    |
| 82    | 振動板          |
| 83    | 圧電素子         |
| 84    | 基板           |
| 85    | 吐出口          |

**【図1】****【図2】****【図3】**

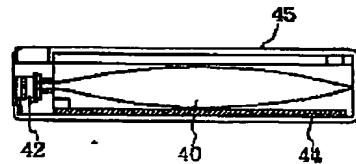
(15)

【図4】

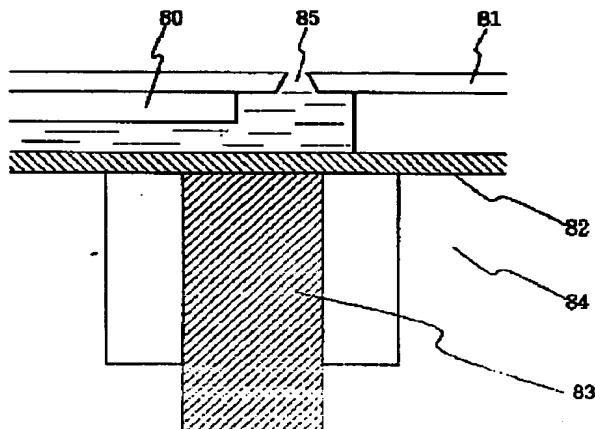
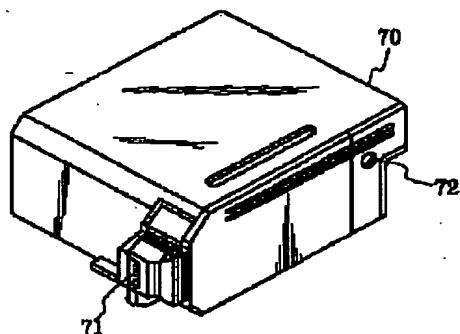


〔四六〕

【図5】



[図7]



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 9 C 3/10

識別記号

F I  
B 4 1 J 3/04

### テーマコード\*（参考）

(72) 発明者 小池 祥司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(16)

F ターム(参考) 2C056 EA13 ED07 FA03 FC01 FC02  
2H086 BA02 BA21 BA31 BA34 BA55  
BA56 BA62  
4J037 AA02 AA30 CC14 CC16 CC22  
CC23 CC24 CC25 CC26 CC27  
CC28 EE06 EE17 EE28 EE43  
FF05 FF06 FF07 FF08 FF22  
4J039 AD04 AD09 AE03 AE04 AE05  
AE06 AE07 AE08 AE11 BA04  
BC39 BC60 BD03 BE01 BE02  
BE03 BE04 BE06 BE07 CA03  
CA06 DA02 EA15 EA16 EA17  
EA19 EA34 EA35 GA24